

-МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В.Н. КАРАЗІНА

БУРМАКА ГЕННАДІЙ ПАВЛОВИЧ

УДК 533.9

**ЗАПОРОШЕНА ПЛАЗМА В РЕЖИМІ РОЗПАДУ ТА ФОРМУВАННЯ
ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК В ПЛАЗМІ**

01.04.08- фізика плазми

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

ХАРКІВ – 2017

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор фіз.-мат. наук,
професор, академік НАН України
Азарєнков Микола Олексійович,
Харківський національний університет імені
В.Н. Каразіна МОН України, м. Харків,
проректор з науково-педагогічної роботи

Офіційні опоненти: доктор фіз.-мат. наук, с.н.с,
Гришанов Микола Іванович
Український державний університет залізничного
транспорту, м. Харків,
професор кафедри фізики;

доктор фіз.-мат. наук, с.н.с,
Сотніков Геннадій Васильович,
Інститут плазмової електроніки та нових методів
прискорення, Національний науковий центр
«Харківський фізико-технічний інститут»
НАН України, м. Харків,
начальник лабораторії.

Захист відбудеться «23» червня 2017 р. о 15:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.12 Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна МОН України за адресою: 61108, м. Харків, пр. Курчатова, 31, ауд. 301.

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна МОН України за адресою: 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4.

Автореферат розіслано «22» травня 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.051.12



С.О. Письменецький

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дослідження. У дисертаційній роботі теоретично досліджено властивості газорозрядної плазми, що містить порошинки та є в режимі розпаду. Також вивчається вплив плазмового середовища на формування лісу одношарових вуглецевих нанотрубок при плазмохімічному осадженні з газової фази.

Вивчення властивостей газорозрядної плазми, що містить порошинки, є актуальною задачею сучасної фізики плазми, бо вона використовується у багатьох технологічних процесах [Boufendi L., Jouanny M. Ch., Kovacevic E., Berndt J., Mikikian M. Dusty plasma for nanotechnology // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2011.– Vol. 44.– p.174035]. Дослідження запорошеної плазми становить певний інтерес і для науковців, що займаються вивченням плазми у пристроях керованого термоядерного синтезу та інших лабораторних пристроях, плазми іоносфери Землі та космічної плазми [Shukla P.K., Mamun A.A. Introduction to dusty plasma systems.- Bristol: Institute of Physics, 2002.- 450 p., Makhraj V.A., Garkusha I.E., Aksenov N.N. Dust generation mechanisms under powerful plasma impacts to the tungsten surfaces in ITER ELM simulation experiments // J. Nucl. Mat. – 2013.- Vol. 438. – p. 233-236]. Вивчення впливу плазмового середовища на формування лісу одношарових вуглецевих нанотрубок є також актуальною задачею сучасної фізики, бо плазма широко використовується для формування різноманітних наноматеріалів, при створенні електронних емітерів, композиційних матеріалів з унікальними фізичними та хімічними властивостями, біосенсорів та багатьох інших пристроїв для наукових цілей, промисловості та медицини [Meeyappan M. A review of plasma enhanced chemical vapour deposition of carbon nanotubes // J. Phys. D: Appl. Phys.- 2009.- Vol. 42.- p. 213001.].

Значна увага до газових розрядів низького тиску, які містять у своєму об'ємі порошинки, є незмінною вже протягом багатьох років. У результаті досліджень багатьох авторів було вивчено різні властивості запорошеної плазми, такі як розповсюдження хвиль, заряджання порошинок, формування структур у запорошеній плазмі (пилових кристалів, куль та порожнин), рух електронів, іонів та порошинок та сили, що діють на порошинки [Zagorodny A. G., Schram P. P. J. M., Trigger S. A. Stationary velocity and charge distributions in dusty plasma // Phys. Rev. Lett.– 2000.– Vol. 84.– p. 3594-3597; Vladimirov S. V., Ostrikov K. Dynamic self-organization phenomena in complex ionized gas systems: new paradigms and technological aspects // Phys. Rep. – 2004.– Vol. 393.– p. 175-380; Bizyukov A.A., Girka I.O., Romashchenko E.V. Transport of a macroparticle in vacuum arc sheath // Trans. Pl. Sci.– 2016.- Vol. 44.- p. 1050-1055; Kravchenko O.Yu., Vakulenko A.V. The interaction of two dust particles in plasmas // Вопросы атомной науки и техники. — 2009. — № 1. — с. 74-76]. При цьому, у більшості випадків досліджувалась плазма у стаціонарному режимі (запорошена плазма ємнісних, індукційних розрядів та розряду постійного струму). При дослідженнях запорошеної плазми в режимі розпаду розглядався, як правило, випадок, коли густина заряду порошинок є малою ($|n_d Z_d| \ll n_e$, де n_e – концентрація електронів, n_d та Z_d – концентрація та заряд порошинок відповідно) [Coudel L., Samarian A. A., Mikikian M., Boufendi L. Influence

of the ambipolar-to-free diffusion transition on dust particle charge in a complex plasma afterglow // Phys. Plasmas – 2008. – Vol. 15. – 063705. – 11 p.]. Властивості запорошеної плазми в режимі розпаду, яка має високу густину заряду порошинок, до останнього часу були недостатньо дослідженими. Тому цей випадок детально вивчається в дисертаційній роботі.

Зараз джерела плазми широко застосовуються для вирощування різноманітних наноматеріалів: вуглецевих нанотрубок, нановолокон, наноконусів, наночастинок та ін. Наноструктури, в яких поздовжні розміри значно перевищують поперечні (нанотрубки, нановолокна та наноконуси), як правило, механічно та хімічно стійкі і дозволяють генерувати інтенсивні струми електронів у доволі слабких зовнішніх електричних полях. Для контролювання процесу формування наноструктур у плазмових реакторах важливо знати, як плазмове оточення впливає на формування наноструктур, зокрема, лісу вуглецевих одношарових нанотрубок. Тому вплив плазми на формування лісу вуглецевих одношарових нанотрубок досліджується в дисертаційній роботі.

Таким чином, у дисертаційній роботі вивчаються властивості газорозрядної плазми, що містить порошинки та є в режимі розпаду, а також вплив плазмового середовища на формування лісу одношарових вуглецевих нанотрубок за плазмохімічного осадження з газової фази. Дослідження відповідають експериментальним умовам, коли порошинки та вуглецеві нанотрубки сформувалися у газорозрядному середовищі, де одним з робочих газів був ацетилен.

Беручи до уваги, що запорошена плазма зараз активно досліджується і використовується у плазмових технологічних процесах, а плазмові методи застосовуються для формування різних наноструктур, можна впевнено стверджувати, що вибір об'єкту досліджень у даній дисертації є дійсно актуальним для фізики плазми, а розробка обраної теми та практичне використання її теоретичних результатів буде важливим для наукової спільноти.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота написана на основі робіт, виконаних у Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна. Матеріали досліджень, які містяться в дисертації, були проведені відповідно з науково-дослідними темами фізико-технічного факультету Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, в яких здобувач був виконавцем:

1. «Фізичні процеси в плазмі, яка містить нано- і мікрооб'єкти» (номер державної реєстрації №0111U007701, 2011р.)
2. «Вплив домішок на поширення, загасання та поглинання електромагнітних хвиль в плазмових пристроях» (шифр 7-13-09, номер державної реєстрації №0109U001330, 2009-2012 р.).
3. «Взаємодія електромагнітних хвиль та пучків заряджених частинок із багатокомпонентною плазмою та матеріалами в пристроях термоядерного синтезу» (шифр 7-13-12, номер державної реєстрації №0111U010006, 2012 – 2014 р.).
4. «Рідкісні ядерні процеси і розпади, спектроскопія розпадів та структура ядер» (шифр 1-13-15, номер державної реєстрації №0115U000473, 2017р.).

5. «Взаємодія потоків заряджених частинок і випромінювання із речовиною» (шифр 6-13-13, номер державної реєстрації №0112U005919, 2013 – 2015 р.).
6. «Формування та діагностика нано- та мікро-розмірних об'єктів і структур та їх вплив на середовище» (шифр 13-13-14, номер державної реєстрації №0114U000130, 2014 – 2016 р.).
7. Теоретичні засади фізики нестационарної плазми з наночастинками» (шифр 40-15 та 1/Ф64, 2015 – 2016 р.)

Мета і задачі досліджень. Метою дисертаційної роботи є розробка фізичних засад запорошеної плазми, що є в режимі розпаду, та побудова теорії формування лісу одношарових вуглецевих наноструктур в плазмі.

Для досягнення цієї мети в роботі сформульовано і розв'язано низку задач, а саме:

- 1) розроблено теоретичну модель запорошеної плазми в режимі розпаду з високою густиною заряду порошинок;
- 2) досліджено часові залежності густин електронів, іонів, атомів аргону в метастабільному стані та температури електронів у запорошеній та незапорошеній плазмі, що розпадається;
- 3) визначено вплив зіткнень метастабільних атомів та вторинної електронної емісії при зіткненнях іонів з електродами на часові залежності густини електронів у сильно запорошеній та незапорошеній плазмі, що розпадається;
- 4) проведено порівняння теоретичних часових залежностей густини електронів у плазмі, що розпадається, з експериментальними даними науковців Рурського університету (ФРН);
- 5) розроблено теоретичну модель, що описує формування лісу одношарових вуглецевих нанотрубок у присутності плазми;
- 6) досліджена залежність швидкості росту лісу одношарових вуглецевих нанотрубок від довжини нанотрубок, густин іонів, вуглеводневих нейтральних частинок та атомів газу, що травить, в плазмовому оточенні, енергії іонів та температури на поверхні нанотрубок;
- 7) визначено умови, коли відсутнє формування вуглеводневої плівки між нанотрубками, яка може зашкодити росту лісу одношарових вуглецевих нанотрубок.

Об'єктом дослідження є: запорошена плазма, що є в режимі розпаду, та ліс вертикально спрямованих одношарових вуглецевих нанотрубок, що формується у плазмовому середовищі.

Предметом дослідження є процеси, що відбуваються під час росту лісу вертикально спрямованих одношарових вуглецевих нанотрубок у плазмі та визначають їх швидкість росту; фізичні процеси, що впливають на параметри запорошеної плазми, що є в режимі розпаду (густини електронів, іонів, атомів аргону в метастабільному стані та температуру електронів).

Методи дослідження. В дисертаційній роботі розроблено теоретичну модель постійної густини для запорошеної аргонної плазми, дифузійну модель, яка описує ріст лісу одношарових вуглецевих нанотрубок в плазмі, застосовано метод Рунге-Кутти для числового інтегрування диференціальних рівнянь балансу частинок, метод Вентцеля-Крамерса-Бріллюена для розв'язку диференціального рівняння, що описує швидкість росту нанотрубок.

Наукова новизна здобутих результатів. В дисертаційній роботі вперше побудовано теорію сильно запорошеної плазми, що є в режимі розпаду та враховує генерацію електронів за зіткнень метастабільних атомів між собою та генерацію вторинних електронів за зіткнень іонів з електродами.

Вперше в моделі сильно запорошеної плазми, що є в режимі розпаду, враховано втрати енергії електронів на стінках розрядної камери.

Вперше показано, що збільшення густини електронів у сильно запорошеній плазмі, що розпадається, відбувається завдяки їх генерації за зіткнень метастабільних атомів між собою.

Вперше досліджено вплив вторинної електронної емісії на часові залежності густини електронів у сильно запорошеній плазмі, що розпадається.

Вперше досліджено формування лісу одношарових вуглецевих нанотрубок у плазмі, використовуючи метод Вентцеля-Крамерса-Бріллюена (ВКБ).

Вперше знайдено умови, коли швидкість росту лісу довгих одношарових вуглецевих нанотрубок більша за низьких температур поверхні нанотрубок, ніж за високих температур.

Вперше теоретично показано, що для запобігання формуванню вуглецевої плівки за росту нанотрубок, потоки газу або іонів, що травлять, до основи нанотрубок повинні бути достатньо великими.

Практичне значення здобутих результатів. Результати виконаних досліджень є важливими для розвитку фізики плазми та газового розряду. Вони можуть використовуватися при поясненні експериментів з вивчення запорошеної плазми та експериментів з формування вуглецевих наноструктур плазовими методами. Зокрема, в дисертаційній роботі пояснено експерименти, які було проведено у Рур-університеті (м. Бохум, ФРН) та Токійському інституті технологій (Японія).

Результати, які одержано в дисертаційній роботі, можуть бути застосовані у Національному науковому центрі «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України (м. Харків), Інституті ядерних досліджень НАН України (м. Київ), Науковому фізико-технологічному центрі МОН та НАН України (м. Харків), українських національних університетах (наприклад, у Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна та Київському національному університеті імені Тараса Шевченка), Інституті космічних досліджень НАН України (м. Київ), Інституті фізики НАН України (м. Київ) та інших організаціях.

Особистий внесок здобувача. У всіх роботах, що опубліковано за темою дисертації, здобувач брав безпосередню участь на всіх стадіях їх виконання. У наукових роботах, що опубліковано за темою дисертації спільно з співавторами, особистий внесок здобувача полягає в наступному: участь в обговоренні та постановці задач, знаходження їх аналітичного розв'язку та участь в проведенні числового моделювання, аналіз результатів та підготовка до публікації матеріалів проведених досліджень, а також підготовка доповідей та виступ на трьох міжнародних конференціях та на Українських конференціях з фізики плазми та керованого термоядерного синтезу. Таким чином, особистий внесок здобувача в одержанні результатів, що виносяться на захист в дисертаційній роботі, є визначальним.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень за темою дисертаційної роботи доповідались на наступних міжнародних конференціях:

1. International Conference and School on Plasma Physics and Controlled Fusion (Alushta, Ukraine). – 17-22 вересня, 2012.
2. Українська конференція з фізики плазми та керованого термоядерного синтезу (Київ, Україна). – 24-25 вересня, 2013.
3. International Conference and School on Plasma Physics and Controlled Fusion (Kharkiv, Ukraine) – 13-18 вересня, 2014.
4. International Conference and School on Plasma Physics and Controlled Fusion (Kharkiv, Ukraine) – 12-15 вересня, 2016.
5. Всеукраїнська наукова конференція молодих вчених і студентів «Сучасні проблеми фізики та хімії на транспорті і в будівництві» (Харків, Україна) – 18-20 листопада, 2008.

Публікації. Матеріали, що увійшли до дисертаційної роботи, опубліковано в 7-и наукових статтях, з них 5 статей опубліковано в наукових виданнях України з фізико-математичних наук та 2 статті опубліковано в іноземних наукових рецензованих виданнях з фізико-математичних наук з імпакт-фактором вище 2.

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертаційна робота містить вступ, огляд літератури, три розділи основного тексту, висновки і список використаних літературних джерел з 216 найменувань. Повний обсяг дисертації становить 131 сторінку. Кількість ілюстрацій в тексті: 20. Список використаних літературних джерел міститься на 19 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** надано загальну характеристику роботи, обґрунтовано її актуальність, наукову новизну та практичне значення; визначено об'єкт і предмет дослідження, сформульовано мету та завдання роботи.

У **першому розділі** надано огляд літератури з посиланнями на основні роботи за темою дисертації. Проведено огляд робіт в області запорошеної плазми та з формування вуглецевих наноструктур плазмовими методами. Увагу приділено роботам, що вивчали плазму з порошинками, які формувалися у присутності вуглеводневого робочого газу, та розглядали формування вуглецевих наноструктур у плазмі, де один із робочих газів містив вуглець. Серед них особливу увагу приділено науковим працям, що вивчали аргонову нестационарну запорошену плазму та формування вуглецевих нанотрубок при плазмохімічному осадженні. Розглянуто методи формування порошинок з високою концентрацією в плазмі. Наведено огляд теоретичних та експериментальних робіт в області запорошеної плазми, що є в режимі розпаду. При цьому, особливу увагу приділено роботам науковців Рурського університету (ФРН). Зазначено, що в попередніх теоретичних роботах німецьких науковців не було враховано втрати електронів та енергії на стінках розрядної камери. Також до кінця не зрозуміло, чому концентрація електронів збільшується на початку розпаду сильно запорошеної плазми в експериментах науковців Рурського університету.

Описано методи, що використовуються для формування окремих вуглецевих нанотрубок та лісу нанотрубок в плазмовому середовищі. Також наведено огляд

теоретичних робіт, в яких досліджувався вплив плазми на формування вуглецевих нанотрубок. Зокрема, розглянуто випадок формування окремої вуглецевої нанотрубки при плазмохімічному осадженні з газової фази. Надано посилання на роботи, в яких теоретично вивчалось формування лісу нанотрубок за відсутності плазми. Зазначено, що в попередніх теоретичних роботах по формуванню вуглецевих одношарових нанотрубок у плазмі розглядався тільки випадок, коли іони та нейтральні частинки осаджуються рівномірно на поверхню нанотрубок.

З огляду літератури витікає, що мета та задачі дисертаційної роботи є актуальними та значущими.

У **другому розділі** досліджувався вплив метастабільних атомів аргону на концентрацію електронів у запорошеній аргонівій плазмі, що розпадається. У розділі представлено модель постійної густини для опису запорошеної плазми в режимі розпаду, в якій враховано втрати електронів та іонів та втрата енергії електронів на стінках розрядної камери, а також на пилових частинках. Модель враховувала генерацію електронів у наступних процесах: іонізація атомів аргону за їх зіткнень з електронами, вторинна емісія електронів за зіткнень іонів з порошинками та зіткнення метастабільних атомів між собою, які супроводжуються генерацією електронів. Розроблену модель використано для аналізу властивостей запорошеної плазми у режимі розпаду за експериментальних умов робіт науковців Рурського університету.

Модель включала рівняння балансу для електронів, іонів, метастабільних атомів аргону та атомів аргону у резонансних 4s та 4p станах.

Плазма вважалась квазінейтральною: $n_i = n_e + |Z_d|n_d$, де n_i , n_e та n_d – густини іонів, електронів та пилових частинок відповідно. Z_d – заряд порошинок.

Рівняння, що описувало заряд пилових частинок, мало вигляд:

$$\frac{\partial |Z_d|}{\partial t} = K_d^e n_e - K_d^i n_i (1 + \gamma_i), \quad (1)$$

де K_d^e та K_d^i – коефіцієнти, що описують осадження електронів та іонів на порошинки, γ_i – коефіцієнт вторинної емісії. Розрахунки було проведено за зовнішніх умов, що відповідали експериментам науковців Рурського університету [Stefanović I. et al. Secondary electron emission of carbonaceous dust particles // Phys. Rev. E. – 2006. – Vol.74. – p.026406]. В цих експериментах порошинки вирощувалися у 13,56 МГц ємнісному розряді, де робочим газом була суміш аргону з ацетиленом. Радіус електродів R дорівнював 15 см, а відстань L між ними була 7 см. Запорошена квазістаціонарна плазма підтримувалася за тиску робочого газу 0,076 Тор, а потужність, що вводилася до розряду, варіювалася від 20 до 80 Вт. Температура робочого газу у плазмі без порошинок дорівнювала 294 К, а у запорошеній плазмі – 366 К. Для розрахунків використовувався метод Рунге-Кутти 4-го порядку.

На рис.1 показано розраховані часові залежності густин електронів у незапорошеній та запорошеній плазмі, що розпадається, у порівнянні із експериментальними даними. З наведених результатів видно, що у запорошеній плазмі густина електронів спочатку зменшується з часом, досягає мінімуму при $t \approx 0,1$ мс, потім зростає і має максимум при $t \approx 0,5$ мс, а потім знову зменшується з

часом. Залежність густини електронів у запорошеній плазмі суттєво відрізняється від цієї залежності у плазмі без порошинок. Пік густини електронів при $t \approx 0,5$ мс не спостерігається, коли плазма незапорошена. Зроблено припущення, що зростання густини електронів з часом у запорошеній плазмі, що розпадається, при $0,1 \text{ мс} < t < 0,5 \text{ мс}$ відбувається завдяки зіткненням метастабільних атомів між собою, які супроводжуються генерацією електронів.

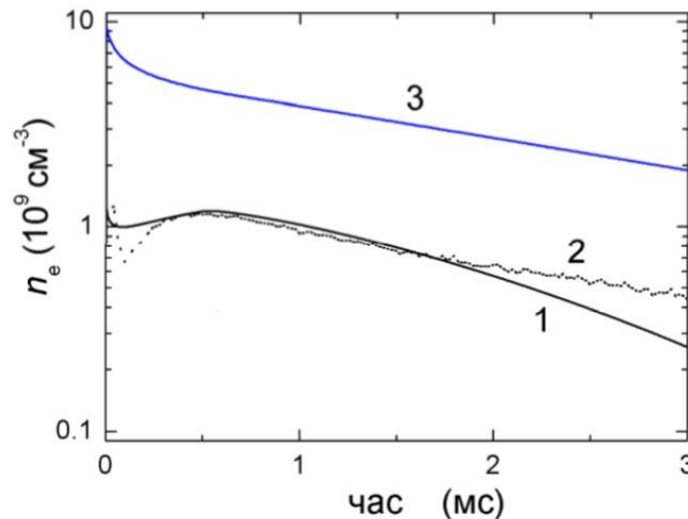


Рис.1. Густина електронів у запорошеній (1 та 2) та незапорошеній (3) плазмі, як функція часу. Криві 1 та 3 отримано в результаті числових розрахунків, а криву 2 – в експерименті науковців Рурського університету. $\gamma_i = 0.01$.

Також у цьому розділі вивчено, як генерація електронів при зіткненнях між метастабільними атомами впливає на густину електронів. З рис. 2 видно, що у випадку без врахування зіткнень метастабільних атомів між собою результати розрахунків гірше узгоджуються з експериментальними даними, ніж за врахування цих зіткнень. Таким чином, генерація електронів при зіткненнях метастабільних атомів між собою суттєво впливає на густину електронів у запорошеній плазмі, яка знаходиться у режимі розпаду.

Також у другому розділі шляхом розрахунків показано, що у запорошеній плазмі, що є в режимі розпаду, температура електронів зменшується з часом швидше, ніж у плазмі без порошинок. Ця різниця пояснюється втратою енергії електронів на порошинках. Також у цьому розділі розраховано залежності $n_m(t)$, де n_m – концентрація метастабільних атомів, які були подібними до експериментальних, при цьому розрахована концентрація метастабільних атомів аргону на початку розпаду плазми була втричі меншою за виміряне значення.

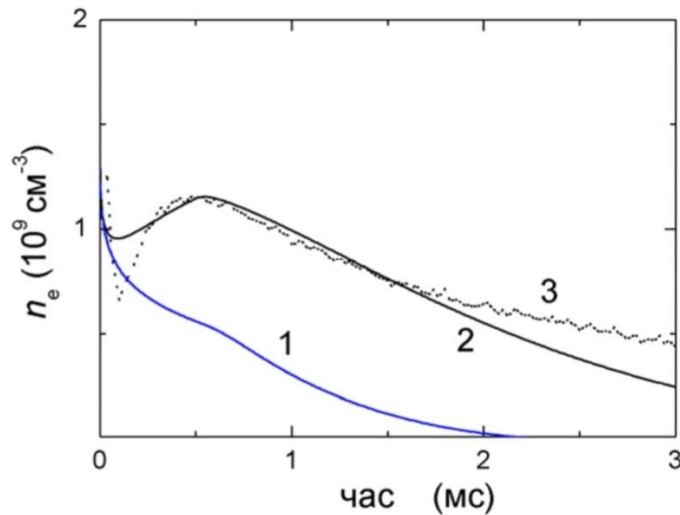


Рис.2. Густина електронів, яку розраховано за різних припущень. 1 - враховано генерацію електронів при зіткненнях електронів з атомами робочого газу та внаслідок вторинної емісії; 2 – враховано також генерацію електронів при зіткненнях метастабільних атомів, 3 - експериментальна залежність.

У **третьому розділі** розглянуто вплив вторинної електронної емісії, яка виникає за зіткнень іонів плазми з поверхнею електродів, на властивості аргонної запорошеної плазми, що є в режимі розпаду та має високу концентрацію порошків. Запропоновано теоретичну модель постійної густини, в якій вважалося, що у плазмі, яка знаходиться в режимі розпаду, існує три групи електронів: 1) теплові електрони з максвеллівською функцією розподілу за енергією, які характеризуються температурою електронів T_e та концентрацією n_e ; 2) енергетичні електрони, що генеруються у зіткненнях метастабільних атомів між собою з концентрацією n_{ef} та енергіями приблизно 7,3 еВ; 3) вторинні електрони, що генеруються за зіткнень іонів з поверхнею електродів та характеризуються концентрацією n_h . Припускалося, що після вимкнення живлення розряду температура електронів зменшується з часом за експоненціальним законом ($T_e(t) = T_{e0} \exp(-t/\tau_T)$), де $\tau_T = 50$ мкс, T_{e0} – температура електронів до розпаду плазми, коли розряд підтримується ВЧ джерелом. Крім того, вважалося, що T_e не може бути меншою за певну температуру T_{aft} (у випадках, що тут розглянуто, $T_{aft} = 0,2$ еВ або $0,1$ еВ), тобто температура електронів залишалася незмінною після досягнення T_{aft} . Часову залежність для густини метастабільних атомів було взято з експерименту науковців ФРН [Sikimic B. et al. A non-invasive technique to determine ion fluxes and ion densities in reactive and non-reactive pulsed plasmas // Plasma Sources Sci. Tech.- 2013.- Vol. 22.- p.045009].

Концентрацію теплових електронів, як функцію часу, у плазмі, що розпадається, було розраховано з рівняння балансу:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = K_a^i n_a n_e + (K_{mh}^i n_m + K_{ah}^i n_a) n_h + n_h v_h^* + n_{ef} v_f^* + K_{me}^i n_e n_m + K_{mf}^i n_{ef} n_m - n_e / \tau_{ew} - K_d^e n_e n_d, \quad (2)$$

де n_a – концентрація атомів аргону, K_a^i – коефіцієнт іонізації атомів аргону, що є в

основному стані, маквеллівськими електронами, K_{mh}^i та K_{ah}^i – коефіцієнти іонізації атомів аргону, що знаходяться в метастабільному та основному станах, вторинними електронами. ν_h^* та ν_f^* – частоти, які характеризують термалізацію вторинних та енергетичних електронів завдяки непружним зіткненням. K_{me}^i та K_{mf}^i – коефіцієнти іонізації метастабільних атомів тепловими та енергетичними електронами. τ_{ew} – постійна часу дифузії електронів, яка описує втрату теплових електронів на стінках плазми. K_d^e – коефіцієнт збирання теплових електронів пиловими частинками, який було обчислено у наближенні орбітального руху.

Рівняння балансу для концентрації електронів, що генеруються за зіткнень метастабільних атомів між собою, має вигляд:

$$\partial n_{ef} / \partial t = k_m n_m^2 - \nu_f^* n_{ef} - K_d^{ef} n_{ef} n_d - n_{ef} / \tau_{fw}, \quad (3)$$

де k_m – коефіцієнт генерації електронів за зіткнень метастабільних атомів. K_d^{ef} – коефіцієнт збирання пиловими частинками енергетичних електронів, τ_{fw} – час, що описує втрати енергетичних електронів на стінках розрядної камери.

Концентрація вторинних електронів у плазмі, що є в режимі розпаду, знаходиться з наступного рівняння балансу:

$$\partial n_h / \partial t = \gamma_i n_i / \tau_{iw} - n_h \nu_h^* - K_d^h n_h n_d - n_h / \tau_{hw}, \quad (4)$$

де перше складове в правій частині рівняння враховує генерацію вторинних електронів на електродах. Тут γ_i – коефіцієнт вторинної емісії, а τ_{iw} та τ_{hw} – сталі часу дифузії іонів та вторинних електронів відповідно. Друге складове описує термалізацію вторинних електронів під час непружних зіткнень, а третє – захоплення вторинних електронів пиловими частинками. Четвертий доданок враховує втрати вторинних електронів на стінках розрядної камери.

Заряд пилових частинок було знайдено з рівняння:

$$\frac{\partial |Z_d|}{\partial t} = K_d^e n_e + K_d^{ef} n_{ef} + K_d^h n_h - K_d^i n_i, \quad (5)$$

де K_d^i – коефіцієнт захоплення іонів пиловими частинками. При цьому плазма вважалась квазінейтральною: $n_i = n_e + n_{ef} + n_h + |Z_d| n_d$.

Наведені вище рівняння було розв'язано числовими методами.

На рис. 3 показано часові залежності концентрації електронів у аргонівій запорошеній плазмі, що є в режимі розпаду. Криву 2 на рис.3(a) було обчислено, враховуючи генерацію електронів за зіткнень метастабільних атомів між собою та завдяки вторинній емісії (з коефіцієнтом $\gamma_i = 0,1$). Розраховану залежність для $n_e(t)$ було порівняно з експериментальними даними німецьких науковців, які представлено кривою 1 на рис. 3(a) [Denysenko I., Stefanović I., Sikimić B., Winter J., Azarenkov N. A. Properties of plasma afterglow with large dust density // Book of abstracts of the Intern. Conf. on Plasma Physics and Contr. Fusion. – Alushta, 2010. – р. 137]. З рис. 3(a) видно, що результати числових розрахунків якісно узгоджуються

з експериментальними даними німецьких науковців. Різниця між виміряними та розрахованими залежностями $n_e(t)$ є більшою, ніж у попередньому розділі. Але в даній моделі $n_m(t)$ при $t=0$ співпадає з густиною метастабільних атомів, яку було виміряно в експерименті на початку розпаду плазми.

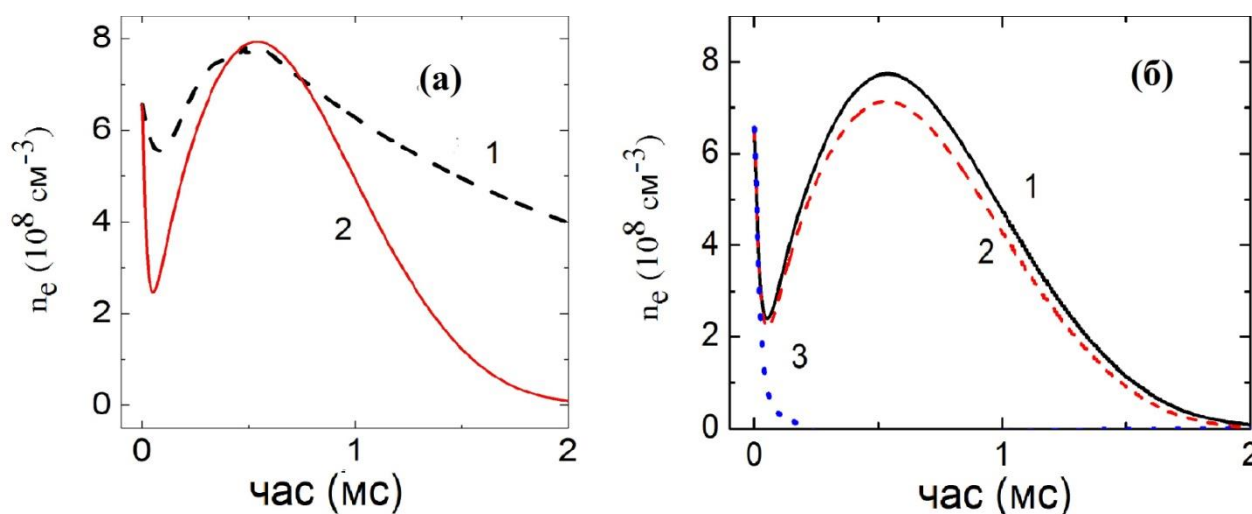


Рис. 3. Часові залежності концентрації електронів у аргонівій запорошеній плазмі, що є в режимі розпаду, які було розраховано за різних припущень.

На рис. 3 (б) показано залежності $n_e(t)$, які було розраховано за різних припущень. Криву 1 було розраховано при $k_m \neq 0, \gamma_i = 0,1$ (враховано зіткнення метастабільних атомів та вторинну емісію). Криву 2 отримано без врахування вторинної емісії, але враховуючи генерацію електронів за метастабільних зіткнень ($k_m \neq 0, \gamma_i = 0$). А криву 3 – навпаки, нехтуючи генерацією електронів за метастабільних зіткнень, але враховуючи вторинну емісію ($k_m = 0, \gamma_i = 0,1$). З рис. 3(б) видно, що залежності в цих трьох випадках є різними. Вторинна електронна емісія збільшує концентрацію електронів у запорошеній плазмі, що є в режимі розпаду. Максимальна концентрація електронів за $\gamma_i = 0,1$ майже на 10% більша ніж за $\gamma_i = 0$. На густину електронів у сильно запорошеній плазмі, що розпадається, сильніше впливає генерація електронів за метастабільних зіткнень, ніж за вторинної емісії. За нехтування генерацією електронів за метастабільних зіткнень густина електронів дуже швидко спадає з часом завдяки осадженню електронів на порошок.

Було також встановлено, що концентрація енергетичних електронів більша у запорошеній плазмі, що є в режимі розпаду, ніж у незапорошеній (див рис. 4(а)). Це пояснюється більшою концентрацією метастабільних атомів у запорошеній плазмі. Водночас, концентрація енергетичних електронів менша за концентрацію теплових електронів. Концентрація вторинних електронів (див рис. 4(б)) зменшується з часом через спадання концентрації іонів та є меншою за концентрацію енергетичних електронів, що пояснюється менш ефективною генерацією вторинних електронів у порівнянні з генерацією енергетичних електронів ($k_m n_m^2 > \gamma_i n_i / \tau_{iw}$). Оскільки вторинні електрони мають енергії більші за порогову енергію збудження атомів аргону, що є

в основному стані, втрата вторинних електронів відбувається в основному завдяки їх термалізації за непружних зіткнень.

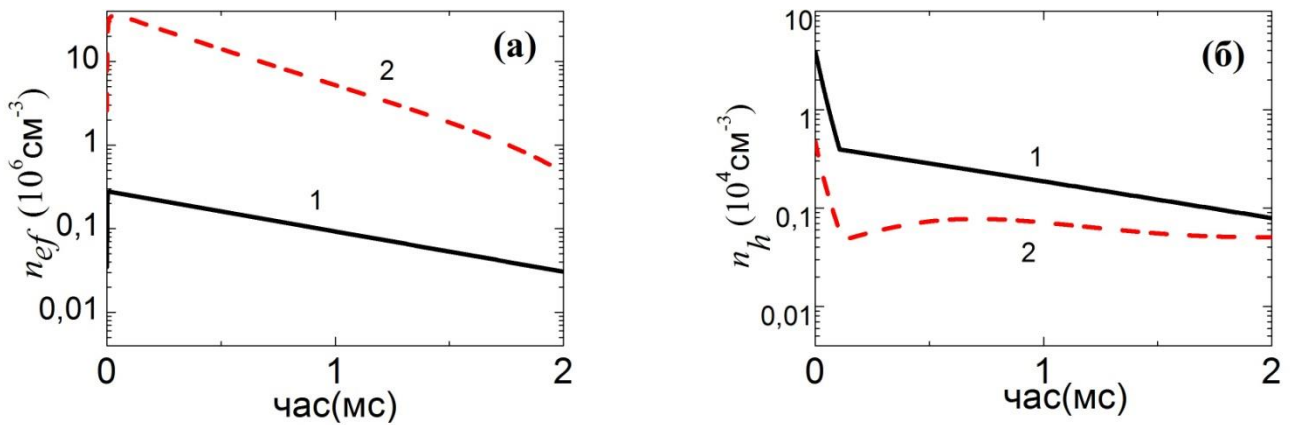


Рис.4. Часові залежності концентрацій енергетичних електронів (а) та вторинних електронів (б) у аргонівій незапорошеній (суцільні криві) та запорошеній (пунктирні криві) плазмі, що є в режимі розпаду.

У **четвертому розділі** розглянуто ріст лісу одношарових вуглецевих нанотрубок за умов плазмохімічного осадження з газової фази. Дослідження проведено, використовуючи дифузійну модель, в якій вважалося, що вуглецеві нанотрубки зростають із напівсферичною вершиною та мають однакову довжину, а частинки каталізатору розташовано на підкладці на відстані $x = L_{NT}$ від вершин нанотрубок, де x – координата вздовж вісі нанотрубок, а L_{NT} – їх довжина. Припускалося, що атоми вуглецю вбудовуються в нанотрубки, коли досягають частинок каталізатору. Плазма (створена, наприклад, у газовому розряді, де робочим газом є суміш C_2H_2/H_2) розташована над лісом нанотрубок та являється джерелом нейтральних частинок та іонів, що містять у своєму складі вуглець та водень: вуглеводні нейтральні частинки (C_2H_2), вуглеводні іони ($C_2H_2^+$), атоми або молекули газу, що травить, (H) та іони газу, що травить (H^+). Вважалося, що вуглеводні нейтральні частинки та атомарний водень адсорбуються та десорбуються на поверхні нанотрубок та на поверхні підкладки між ними. Адсорбовані та десорбовані потоки нейтральних частинок на поверхні нанотрубок визначалися відповідними виразами:

$$j_{ads} = j_{\alpha}(1 - \theta_t), \quad (6)$$

$$j_{ades} = \theta_{\alpha} \nu_0 \nu \exp(-E_a / k_B T_s), \quad (7)$$

де $\alpha = CH$ та H для C_2H_2 та H відповідно. Тут $j_{\alpha} = \tilde{n}_{\alpha} \nu_{tha} \nu \exp(-x/l^*)/4$ – густина потоку нейтральних частинок, l^* – характерна довжина спаду нейтрального потоку. $\nu_{tha} = \sqrt{8k_B T_s / \pi m_{\alpha}}$ – теплова швидкість частинок сорту α , k_B – постійна Больцмана, E_a – енергія адсорбції, \tilde{n}_{α} , θ_{α} та m_{α} – об’ємна густина, густина покриття поверхні нанотрубок та маса частинок сорту α відповідно. $\nu = 4 \times 10^{12}$ Гц – частота теплових коливань атомів нанотрубки, а T_s – температура поверхні нанотрубок. Припускалось, що довжини спаду потоків C_2H_2 і H однакові та що температура вздовж нанотрубок є однорідною. Втрата частинок з одиниці поверхні нанотрубок в

одиницю часу в результаті їх взаємодії з атомами та іонами водню описувалася виразом $j_{\text{reac}} = \theta_{\alpha} \nu_0 \sigma_{\text{ads}} (j_H + j_H^+)$, де j_H та j_H^+ - густини потоків атомів та іонів водню відповідно, а σ_{ads} - поперечний переріз, який описує взаємодію атомів водню з адсорбованими на поверхні частинками.

Припускалося, що генерація атомів вуглецю на поверхні нанотрубок відбувається в наступних реакціях: термічна дисоціація C_2H_2 , бомбардування іонами адсорбованих молекул C_2H_2 та декомпозиція іонів C_2H_2^+ . Вважалось, що іони з плазми мають достатньо велику енергію $E_i (\geq 2,1 \text{ eV})$ для розриву зв'язку в молекулі C_2H_2 , а залишок енергії іона витрачається на нагрівання наноструктури. Атоми вуглецю, які з'являються на поверхні нанотрубок в результаті термічної дисоціації та бомбардування іонами, дифундують по поверхні нанотрубок до частинок-каталізаторів, що знаходяться на відстані $x = L_{\text{NT}}$ від вершин нанотрубок, та вбудовуються в нанотрубки.

Рівняння балансу частинок (молекул ацетилену та атомів водню і вуглецю) на поверхні нанотрубок було записано в наступному вигляді:

$$j_{\text{CH}} (1 - \theta_t) - \theta_{\text{CH}} L = 0, \quad (8)$$

$$(j_H + j_H^+) (1 - \theta_t) - \theta_H K = 0, \quad (9)$$

$$D_s d^2 n_c / dx^2 + 2n_{\text{CH}} \nu \exp(-\delta E_i / k_B T_s) + 2\theta_{\text{CH}} j_i + 2j_i - n_c \nu \exp(-E_{\text{ev}} / k_B T_s) - n_c \sigma_{\text{ads}} (j_H + j_H^+) = 0, \quad (10)$$

де D_s - коефіцієнт поверхневої дифузії атомів вуглецю, $n_a = \theta_a \nu_0$ - поверхнева концентрація частинок сорту $\alpha (= \text{C}_2\text{H}_2, \text{H}, \text{C})$, L та K - коефіцієнти, що описують втрату частинок C_2H_2 та H з поверхні нанотрубок відповідно. З системи рівнянь (8)-(10) було отримано диференційне рівняння для концентрації атомів вуглецю на поверхні нанотрубок

$$D_s \frac{d^2 n_c}{dx^2} + Q_c - \frac{n_c}{\tau_a} = 0, \quad (11)$$

де Q_c - ефективний потік вуглецю до поверхні нанотрубки, τ_a - характерний час перебування атомів вуглецю на поверхні нанотрубки. У загальному випадку рівняння (11) не може бути розв'язано аналітично. Але коли зміна густин потоків нейтральних частинок та іонів вздовж нанотрубок слабка, воно може бути розв'язано за допомогою ВКБ методу. Якщо $\lambda_d \ll l^*, l_i^*$ (де $\lambda_d = \sqrt{D_s \tau_a}$ - довжина поверхневої дифузії, l_i^* - характерна довжина спаду потоку іонів), то поверхнева концентрація атомів вуглецю на поверхнях одношарових вуглецевих нанотрубок має наступну залежність від координати x :

$$n_c \approx A \exp \left[\int_0^x \frac{dy}{\lambda_D(y)} \right] + B \exp \left[- \int_0^x \frac{dy}{\lambda_D(y)} \right] + Q_c \tau_a, \quad (12)$$

де A та B - сталі.

Для знаходження сталих A та B було зроблено припущення, що на вершинах нанотрубок (при $x=0$) $d_x n_c = 0$, а біля частинок-каталізаторів (при $x = L_{\text{NT}}$)

$-D_s d_x n_C = k n_C$, де k - коефіцієнт, який характеризує вбудовування атомів вуглецю у стінку нанотрубок.

З рівняння (12) було отримано вираз для швидкості росту одношарових вуглецевих нанотрубок:

$$V_{NT} \approx -\Omega D_s d_x n_C|_{x=L_{NT}} = \frac{k\Omega Q_{C1} \tau_{a1} \sinh(\zeta)}{\sinh(\zeta) + (k\lambda_{D1} / D_s) \cosh(\zeta)}, \quad (13)$$

де Ω – площа, що припадає на один атом вуглецю у стінці нанотрубки, $\zeta = \int_0^{L_{NT}} (1/\lambda_D) dx$,

$Q_{C1} = Q_C(x = L_{NT})$, $\tau_{a1} = \tau_a(x = L_{NT})$, $\lambda_{D1} = \lambda_D(x = L_{NT})$. Також було розраховано швидкість росту вуглецевої плівки між нанотрубками:

$$V_{dep} = j_{dep} M_{dep} / \rho N_a, \quad (14)$$

де N_a – число Авогадро, ρ – густина матеріалу плівки ($\rho = 1,2$ г/см³), $M_{dep} \sim 12$ г·моль⁻¹ – молярна маса матеріалу плівки, j_{dep} – густина потоку атомів вуглецю при $x=L_{NT}$.

За допомогою розробленої теоретичної моделі було розраховано швидкості росту лісу нанотрубок у присутності плазми та за її відсутності (рис. 5). Було з'ясовано, що за малих довжин нанотрубок (≤ 1 мкм) у випадку без плазми швидкість їх росту значно більша, ніж у плазмі (рис. 5). Це пояснюється значними втратами молекул ацетилену та атомів вуглецю на поверхні нанотрубок через взаємодію з газом, що травить, у випадку, коли присутня плазма. Але при більших довжинах нанотрубок ($>2,5$ мкм), швидкості росту за присутності плазми значно більші, ніж за її відсутності. Швидкості росту довгих нанотрубок значно більші у плазмі, оскільки глибина проникнення іонів до лісу нанотрубок є значно більшою за глибину проникнення нейтральних частинок. В результаті цього, одношарові вуглецеві нанотрубки можуть ефективно рости до 2,5 мкм, а у випадку з плазмою – до 40 мкм.

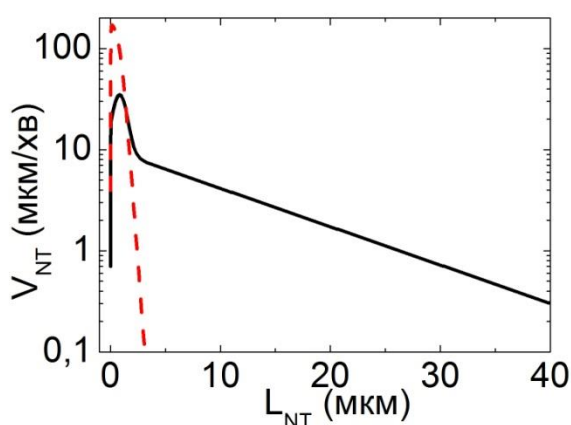


Рис.5. Залежності швидкостей росту одношарових вуглецевих нанотрубок від їх довжини за наявності плазми (суцільна крива) та без плазми (штрихова крива). Залежності розраховано для: $n_{CH} = 10^{14}$ см⁻³, $T_s = 1000$ К, $l^* = 0,3$ мкм. У випадку без плазми $n_i = n_H = 0$, з плазмою – $n_i = 3 \times 10^{10}$ см⁻³, $j_H = 5j_{CH}$, $E_i = 10$ еВ, $j_H^+ = 0$.

У цьому розділі було також вивчено вплив енергії та густини іонів на формування лісу вуглецевих нанотрубок (рис 6). Було з'ясовано, що залежність швидкості росту лісу нанотрубок від енергії іонів при малих довжинах нанотрубок ($L_{NT} < 10l^*$) є слабкою (рис 6 (а)), оскільки іони слабо впливають на ріст нанотрубок, а їх ріст відбувається, в основному, завдяки термальній дисоціації молекул C_2H_2 . При великих $L_{NT} (>>l^*)$ генерація атомів вуглецю біля основи нанотрубки зумовлена, в основному, розпадом іонів $C_2H_2^+$, і V_{NT} збільшується зі збільшенням E_i . За відносно високих енергій іонів ($>20-30$ eV) можливе пряме вбудовування атомів вуглеводню до аморфної плівки, і ріст лісу нанотрубок супроводжується формуванням вуглецевої плівки [Mantzaris N.V., Gogolides E., Boudouvis A.G., Rhallabi A., Turban G. Surface and plasma simulations of deposition processes: CH_4 plasmas for the growth of diamondlike carbon // J Appl Phys. - 1996. - Vol. 79. - p.3718]. Ця плівка може покрити частинки каталізатору та зупинити ріст лісу нанотрубок. Формування вуглецевої плівки між нанотрубками має місце, коли концентрація іонів, що вбудовуються в структуру вуглецевої плівки, стає достатньо високою (рис. 6(б)).

Було досліджено вплив густини потоку атомів газу, що травить, на швидкість росту лісу одношарових вуглецевих нанотрубок (рис. 7). Встановлено, що швидкість росту спадає зі збільшенням густини потоку газу, що травить, тому що збільшуються втрати атомів вуглецю та молекул ацетилену за їх взаємодії з атомами водню на поверхнях нанотрубок. Також зменшується і час перебування атомів вуглецю на нанотрубках. Він зростає зі збільшенням довжини нанотрубок через зменшення потоку водню до основи нанотрубок. Між тим, коли потік газу, що травить, є малим, а енергія іонів вища за 20-30 eV, між нанотрубками формується вуглецева плівка.

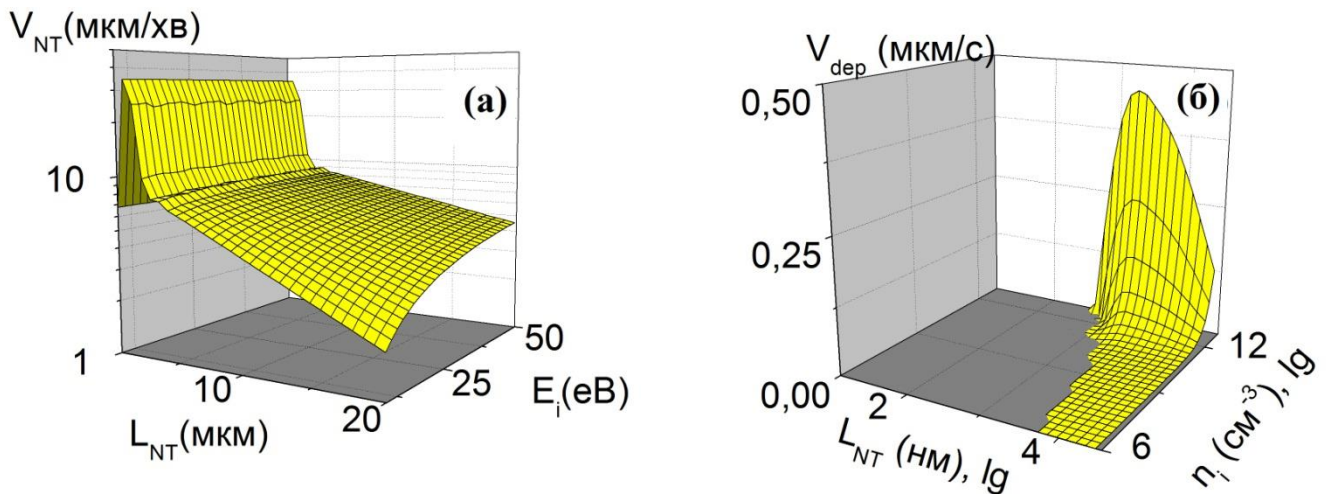


Рис. 6. Залежності швидкості росту лісу одношарових вуглецевих нанотрубок для $n_i = 3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ (а) та швидкості формування вуглецевої плівки для $E_i = 30 \text{ eV}$ (б) від довжин нанотрубок та параметрів іонного потоку. Залежності отримано за зовнішніх умов, що відповідають рис. 5.

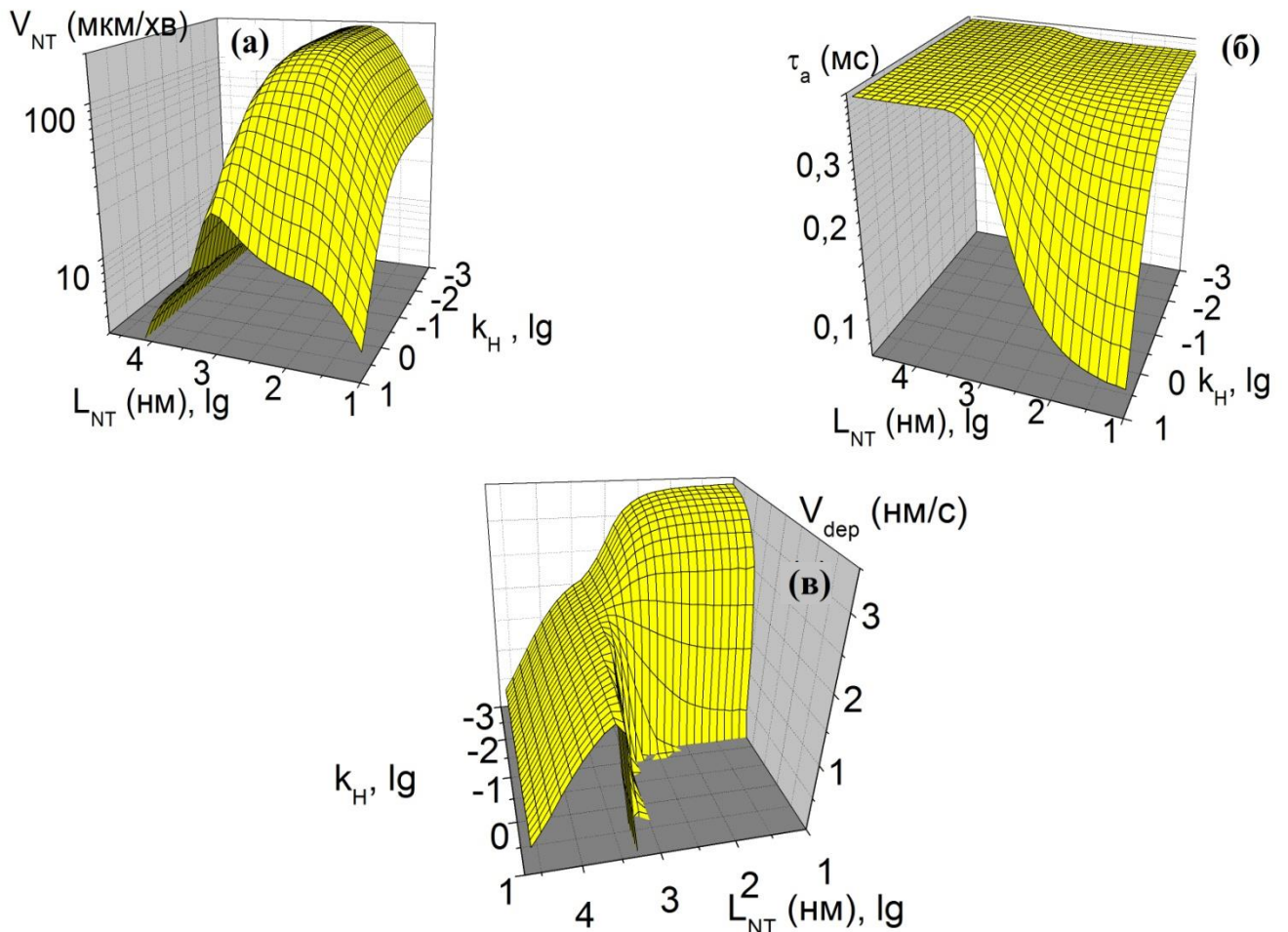


Рис. 7. Залежності швидкості росту лісу одношарових вуглецевих нанотрубок (а), часу перебування атомів вуглецю на поверхні нанотрубок (б) та швидкості формування вуглецевої плівки (в) від довжин нанотрубок та відношення густини потоку атомів водню до густини потоку атомів ацетилену $k_H = j_H/j_{CH}$. Залежності отримано для $E_i = 30$ eV, інші параметри відповідають параметрам рис. 5.

Було також вивчено вплив температури поверхонь нанотрубок на їх довжину (рис. 8). За низьких T_s термічна дисоціація молекул вуглеводню не так ефективна, як при високих температурах, а генерація атомів вуглецю відбувається в основному завдяки бомбардуванню іонами адсорбованих молекул ацетилену, а також завдяки розпаду на поверхні нанотрубок вуглеводневих іонів. За малих L_{NT} ($\leq 8l^*$) швидкість росту нанотрубок зростає зі збільшенням температури. При цих довжинах нанотрубок різниця між швидкостями росту за малих ($T_s \leq 700$ K) та високих температур ($T_s \geq 1100$ K) є дуже великою (більше, ніж 100 разів). Це означає, що час синтезу нанотрубок малої довжини є значно більшим за малих температур, ніж за високих. Час перебування атомів вуглецю на поверхні нанотрубок спадає зі збільшенням температури поверхні, оскільки збільшуються втрати атомів вуглецю за термічного випаровування. Але дисоціація атомів вуглеводню є більш ефективною за високих температур поверхні, що призводить до більших швидкостей росту нанотрубок малої довжини при збільшенні T_s . За високих температур та $L_{NT} \geq 5l^*$ швидкість росту нанотрубок зменшується зі збільшенням їх довжини завдяки зменшенню потоку молекул ацетилену до основ нанотрубок.

Встановлено, що за великих довжин нанотрубок ($L_{NT} > 10l^*$) їх швидкість росту може бути більшою за низьких температур, ніж за високих. Це пояснюється довшим часом перебування атомів вуглецю на поверхні нанотрубок за низьких T_s . Більш того, при $T_s < 950$ К швидкість росту нанотрубок може зростати при збільшенні довжини, якщо $L_{NT} \leq 3$ мкм. Це збільшення довжини пояснюється зменшенням покриття поверхні нанотрубок адсорбованими частинками, коли нанотрубки стають довшими. Для довгих нанотрубок їх швидкість росту збільшується за зменшення T_s . Це означає, що вертикальні одношарові вуглецеві нанотрубки можуть рости за низьких температур поверхні у випадку, коли на їх поверхню осаджуються тільки вуглеводні іони з енергіями порядку 10-15 еВ.

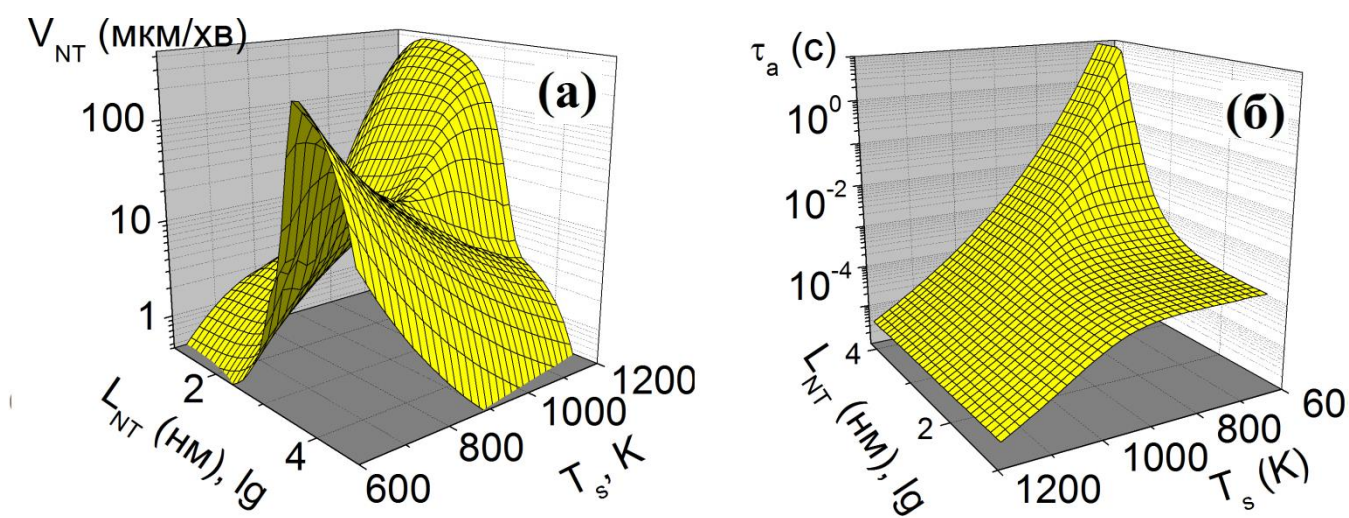


Рис. 8. Залежності швидкості росту лісу одношарових вуглецевих нанотрубок (а) та часу перебування атомів вуглецю на поверхні нанотрубки (б) від довжин нанотрубок та температури поверхонь нанотрубок. Залежності отримано для $E_i=10$ еВ, інші параметри відповідають параметрам рис. 5.

Також у цьому розділі розроблено спрощену модель для визначення швидкості росту лісу одношарових вуглецевих нанотрубок. У спрощеній моделі припускалось, що молекули C_2H_2 та атоми Н в області $0 < x < L_{dep}$ осаджуються рівномірно на поверхні нанотрубок, а в області $x > L_{dep}$ їх потік на поверхню нанотрубок дорівнює нулю, де L_{dep} відповідає відстані від вершин нанотрубок, на якій густини потоків нейтральних частинок зменшуються в e разів. Вважалось, що іони $C_2H_2^+$ осаджуються рівномірно на поверхню нанотрубок з густиною потоку j_i , а потік іонів водню на поверхню нанотрубок є відсутнім. За цих припущень, було знайдено вираз для швидкості росту лісу нанотрубок для випадку, коли $L_{NT} > L_{dep}$:

$$V_{NT} = \frac{dL_{NT}}{dt} = -\Omega D_s \left. \frac{dn_C^*}{dx} \right|_{x=L_{NT}} =$$

$$\frac{2k\Omega \left\{ Q_C \tau_a sh(L_{dep} / \lambda_D) + 2j_i \tau_a^* \frac{\lambda_D}{\lambda_D^*} sh(\Delta L / \lambda_D^*) ch(L_{dep} / \lambda_D) + 2j_i \tau_a^* sh\left(\frac{L_{dep}}{\lambda_D}\right) [ch(\Delta L / \lambda_D^*) - 1] \right\}}{\mu C \exp(\Delta L / \lambda_D^*) + \eta D \exp(-\Delta L / \lambda_D^*)}, \quad (15)$$

де n_c^* - поверхнева концентрація атомів вуглецю в області $x > L_{dep}$. $\lambda_D = \sqrt{D_s \tau_a}$ та $\lambda_D^* = \sqrt{D_s \tau_a^*}$ - довжини поверхневої дифузії, а τ_a та τ_a^* - часи перебування атомів вуглецю на поверхні нанотрубок при $x < L_{dep}$ та $x > L_{dep}$ відповідно.

$$C = sh(L_{dep} / \lambda_D) + \frac{\lambda_D}{\lambda_D^*} ch(L_{dep} / \lambda_D), \quad D = sh(L_{dep} / \lambda_D) - \frac{\lambda_D}{\lambda_D^*} ch(L_{dep} / \lambda_D), \quad \mu = 1 + \frac{k\lambda_D^*}{D_s},$$

$$\eta = 1 - \frac{k\lambda_D^*}{D_s}, \quad \Delta L = L_{NT} - L_{dep}.$$

Використовуючи вираз (15), було розраховано швидкості росту лісу нанотрубок як функції їх довжини для різних температур поверхонь нанотрубок та різних концентрацій іонів (рис. 9). З'ясовано, що при температурах вище 800 К швидкість росту нанотрубок спадає при досягненні нанотрубками довжини L_{dep} , а при $T_s \leq 700$ К вона росте. Зменшення швидкості росту нанотрубок при $L > L_{dep}$ та $T_s \geq 800$ К було пояснено тим, що при достатньо високих температурах ефективний потік атомів вуглецю на поверхню, яка розташована при $x > L_{dep}$, значно менше потоку на поверхню, що знаходиться в області $x < L_{dep}$. При відносно низьких температурах ($T_s \leq 700$ К) час перебування атомів вуглецю на поверхнях нанотрубок в області $x > L_{dep}$ значно більший, ніж в області $x < L_{dep}$. Це призводить до збільшення швидкості росту нанотрубок зі збільшенням їх довжини при низьких температурах, що узгоджується з попередніми результатами, які було отримано за допомогою ВКБ методу. Також було встановлено, що зі збільшенням концентрації іонів генерація атомів вуглецю на поверхні нанотрубок в іон-індукованих процесах інтенсифікується, що може привести до збільшення швидкості росту нанотрубок.

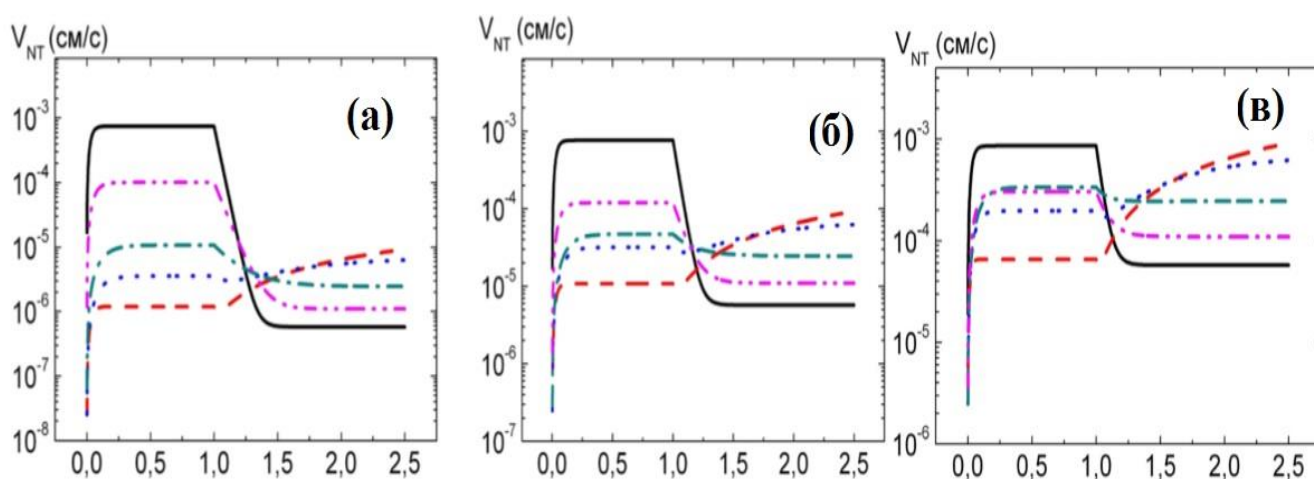


Рис. 9. Швидкості росту лісу нанотрубок як функції їх довжини при різних концентраціях іонів: 10^9 см^{-3} (а), 10^{10} см^{-3} (б), 10^{11} см^{-3} (в) та різних температурах поверхонь нанотрубок: 600 К (пунктирна крива), 700 К (крапки), 800 К (штрих-пунктирна крива), 900 К (подвійна штрих-пунктирна крива) і 1000 К (суцільна крива).

ВИСНОВКИ

Розроблено моделі постійної густини для сильно запорошеної аргонної плазми, що розпадається. За допомогою цих моделей вивчено вплив на концентрацію електронів генерації електронів за електрон-атомних зіткнень, завдяки вторинній емісії при зіткненнях іонів з порошинками та електродами, та генерації електронів при зіткненнях метастабільних атомів між собою. При цьому, в моделях враховано втрати електронів на порошинках та стінках розрядної камери. За допомогою дифузійної моделі та ВКБ-наближення вивчено ріст лісу одношарових вуглецевих нанотрубок при плазмохімічному осадженні з газової фази. Розглянуто формування цих наноструктур за умов неоднорідного осадження іонів і нейтральних частинок на поверхню нанотрубок та при формуванні вуглецевої плівки між нанотрубками.

На основі теоретичних та числових розрахунків було отримано наступні результати:

- 1) Побудовано теорію сильно запорошеної аргонної плазми, що є в режимі розпаду, в якій вперше враховано генерацію електронів за зіткнень метастабільних атомів аргону між собою та втрати електронів на стінках розрядної камери та порошинках. Отримано часові залежності для густин електронів та метастабільних атомів в запорошеній аргонній плазмі, що розпадається. Вперше показано, що збільшення густини електронів у сильно запорошеній плазмі, що розпадається, відбувається завдяки їх генерації за зіткнень метастабільних атомів між собою. Співставлено часові залежності концентрації метастабільних атомів у запорошеній та незапорошеній плазмі. З'ясовано, що концентрація цих атомів є більшою у запорошеній плазмі завдяки більшій температурі електронів у запорошеній плазмі на початку її розпаду, ніж у незапорошеній плазмі. Результати числових розрахунків порівняно з експериментальними даними німецьких науковців і з'ясовано, що вони добре узгоджуються.
- 2) Вивчено вплив вторинної емісії за зіткнень іонів з електродами на концентрацію теплових електронів у незапорошеній та запорошеній плазмі, що розпадається. Побудовано модель постійної густини, яка описує часові залежності густин різних електронів у запорошеній плазмі, що розпадається: теплових електронів з максвеллівським розподілом за енергією, електронів, що генеруються при зіткненнях метастабільних атомів, та вторинних електронів, що генеруються за зіткнень іонів з електродами. Вперше показано, що вторинна електронна емісія може збільшити пік концентрації електронів приблизно на 10%.
- 3) Вперше розроблено теоретичну модель, що описує формування лісу вертикально-спрямованих одношарових вуглецевих нанотрубок у плазмовому середовищі, в якій використано метод Вентцеля-Крамерса-Бріллюена. Отримано аналітичні вирази, що дозволяють розрахувати швидкість росту лісу одношарових вуглецевих нанотрубок у плазмі за різних зовнішніх умов. Показано, що у присутності плазми, ліс одношарових вуглецевих нанотрубок може рости значно довшим, ніж за відсутності плазми. Це відбувається тому,

що іони, які містять атоми вуглецю, можуть проникати до лісу нанотрубок значно глибше, ніж нейтральні частинки.

- 4) Отримано залежності швидкості росту лісу нанотрубок у плазмі від різних параметрів (температури поверхні нанотрубок та їх довжини, густини та енергії вуглеводневих іонів, відношення густини потоку атомів газу, що травить, до густини потоку атомів ацетилену). Вперше знайдено умови, коли швидкість росту лісу одношарових вуглецевих нанотрубок більша за низьких температур поверхні нанотрубок, ніж за високих температур. З'ясовано, за яких умов між нанотрубками може формуватися вуглецева плівка, яка може зупинити ріст нанотрубок. Показано, що для запобігання формуванню вуглецевої плівки між нанотрубками, потоки газу або іонів, що травлять, до основи нанотрубок повинні бути достатньо великими.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Денисенко І.Б. Запорошена плазма в режимі розпаду / Денисенко І.Б., Бурмака Г.П., Азаренков М.О. // Вісник Харківського університету.- 2010.- № 933, серія: фізична «ядра, частинки, поля».- вип. 4 /48/- с.59-63.
2. Бурмака Г.П. Теоретическая модель, описывающая рост однослойных углеродных нанотрубок в плазме / Бурмака Г.П., Денисенко И.Б., Азаренков Н.А., Трофименко Р.А. // Вісник Харківського університету.- 2011.- № 933, серія: фізична «ядра, частинки, поля».- вип. 2 /50/- с.24-30.
3. Burmaka G.P. Formation of single-walled carbon nanotubes in plasma enhanced chemical vapor deposition / Burmaka G.P., Denysenko I. B., Azarenkov N.A. // Вопросы атомной науки и техники.- 2012.- № 6 (82).- с. 223-225.
4. Burmaka G. Long vertically aligned single-walled carbon nanotubes from plasmas: morpho-kinetic and alignment controls / Burmaka G., Denysenko I.B., Ostrikov K., Levchenko I., Azarenkov N.A., // Plasma processes and polymers.- 2014.- Vol. 11.- p. 798-808.
5. Burmaka G.P. Growth of forest of single-walled carbon nanotubes at inhomogeneous fluxes from plasma / Burmaka G.P., Denysenko I.B., Azarenkov N.A. // Вопросы атомной науки и техники.- 2015.- № 1 /95/- с.184-186.
6. Denysenko I.B. Effect of secondary emission on the afterglow of argon with negatively charged dust particles / Denysenko I. B., Stefanović I., Azarenkov N. A., Burmaka G. P. // Вопросы атомной науки и техники.- 2014.- № 6 /94/- с.157-159.
7. Denysenko I. B. Effect of secondary emission on the argon plasma afterglow with large dust density / Denysenko I. B., Stefanović I., Azarenkov N. A., Burmaka G. P. // Physics of Plasmas.- 2015.- Vol. 22.- 023702.- 9 p.
8. Вплив плазми на формування вертикальних вуглецевих наноструктур / Бурмака Г.П., Стервоєдов М.Г., Денисенко І.Б. // Всеукраїнська наукова конференція молодих вчених і студентів – 2008, 25-26 листопада: збірник анотацій. – Харків, 2008. – с. 89-90.
9. Growth rates of forest of single-walled carbon nanotubes in plasma-enhanced chemical vapor deposition / Burmaka G., Denysenko I., Azarenkov N.A. //

- International Conference and School on Plasma Physics and Controlled Fusion, September 17-22, 2012.:Book of abstracts. – Alushta, 2012. – p. 221.
10. Формування лісу одношарових вуглецевих нанотрубок у плазмовому оточенні / Бурмака Г., Денисенко І.Б., Азаренков М.О. // Українська конференція з фізики плазми та керованого термоядерного синтезу -2013, 24-25 вересня: збірник анотацій. – Київ, 2013.– с.10.
 11. Growth of forest of single-walled carbon nanotubes at inhomogeneous fluxes from plasma environment / Burmaka G., Denysenko I.B., Azarenkov N.A. // International conference and school on plasma physics and controlled fusion, September 15-18, 2014.: Book of abstracts. – Kharkiv, 2014. – p. 125.
 12. Effect of dust particles on electron energy distribution in glow and afterglow plasmas / I.B. Denysenko, N.A. Azarenkov, S. Ivko, G. Burnaka, A. Glazkov // International Conference and School on Plasma Physics and Controlled Fusion, September 12-15, 2016: Book of abstracts. – Kharkiv, 2016. – p. 112.

АНОТАЦІЯ

Бурмака Геннадій Павлович. Запорошена плазма в режимі розпаду та формування вуглецевих нанотрубок в плазмі. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.08 - фізика плазми. - Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Харків, 2017.

У дисертаційній роботі вивчені властивості запорошеної плазми в режимі розпаду і формування лісу одношарових вуглецевих нанотрубок в плазмі. Зокрема, проведено дослідження фізичних процесів, що відбуваються в запорошеній аргоновій плазмі в режимі розпаду в умовах, коли концентрація заряду пилових частинок більше концентрації електронів. Показано, що генерація електронів в зіткненнях метастабільних атомів один з одним може істотно вплинути на густину електронів в запорошеній плазмі в режимі розпаду. Вивчено вплив вторинної електронної емісії при зіткненнях іонів з електродами на властивості сильно запорошеної аргонової плазми в режимі розпаду. Показано, що вторинна емісія може збільшити концентрацію електронів в запорошеній плазмі, що є в режимі розпаду, приблизно на десять відсотків.

Досліджено формування лісу одношарових вуглецевих нанотрубок при плазмохімічному осадженні з газової фази з урахуванням неоднорідності осадження нейтральних частинок та іонів з плазми на поверхню нанотрубок. Показано, що в присутності плазми ліс нанотрубок може мати більшу довжину, ніж в разі їх зростання без плазми. Визначено, за яких умов формується вуглецева плівка між нанотрубками, яка заважає формуванню нанотрубок. Показано, що залежності швидкостей росту лісу одношарових вуглецевих нанотрубок від довжини нанотрубок істотно відрізняються при низьких і високих температурах.

Ключові слова: запорошена плазма, вторинна емісія, вуглецеві нанотрубки, плазмохімічне осадження.

ABSTRACT

Burmaka Gennady Pavlovych. Dusty plasma in afterglow regime and formation of carbon nanotubes in plasma. – Manuscript.

Thesis for the scientific degree of candidate of sciences in Physics and Mathematics by speciality 01.04.08 – Plasma Physics. – V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 2017.

The thesis is devoted to the theoretical study of the effect of metastable atoms and electron secondary emission at ion-electrode collisions on a dusty plasma afterglow, and the theoretical study of the growth of vertically-aligned single-walled carbon nanotubes in plasma.

The properties of dusty plasma in the afterglow regime and the growth rates of forest of single-walled carbon nanotubes in plasma are studied. A model of constant density for an argon dusty plasma afterglow is developed. In particular, physical processes taking place in argon/dusty plasma afterglow, when charge density of dust particles is larger than the density of electrons, are investigated. The influence of electron generation in metastable-metastable collisions on electron density is studied. It is shown that the electron generation in metastable-metastable collisions may significantly affect the electron density in a dusty plasma afterglow due to higher metastable densities in dusty plasmas comparing with those in the dust-free case. This process provides an increase of electron density at the beginning of the dusty plasma afterglow. It is found that the electron temperature decreases faster in the dusty plasma afterglow comparing with that in the dust-free case because of the electron energy loss on dust particles.

To analyze the effect of secondary emission on the argon plasma afterglow with large density, a zero-dimensional, space-averaged model is developed. In the model, three groups of electrons in the plasma afterglow are assumed: (i) thermal electrons with Maxwellian distribution, (ii) energetic electrons generated by metastable-metastable collisions (metastable pooling), and (iii) secondary electrons generated at collisions of ions with the electrodes, which have sufficiently large negative voltages in the afterglow. The model calculates the time-dependencies for electron densities in plasma afterglow based on experimental decay times for metastable density and electrode bias. The effect of secondary emission on electron density in the afterglow is estimated by varying secondary emission yields. It is found that this effect is less important than metastable pooling. The case of dust-free plasma afterglow is considered also, and it is found that in the afterglow the effect of secondary emission may be more important than metastable pooling. The secondary emission may increase thermal electron density in dust-free and dusty plasma afterglows on a few ten percentages. The calculated time dependencies for electron density in dust-free and dusty plasma afterglows describe well the experimental results.

The diffusion model and numerical simulations are used to clarify the growth mechanism and the differences between the plasma- and neutral gas-grown forest of single-walled carbon nanotubes, and to reveal the underlying physics and the key growth parameters. The model accounts for nonuniformity in deposition of neutral particles on surface of nanotubes from discharge chamber, interactions of hydrocarbon molecules and carbon atoms with etching gas, thermal and ion-induced dissociation of hydrocarbon molecules adsorbed on surface of nanotubes. Using the model, the growth rate of forest of nanotubes, growth rates of the carbon film between nanotubes on the substrate, diffusion

length and residence time of carbon atoms on nanotubes surfaces are determined, as functions of external parameters. The results show that the nanotubes grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition can be longer than those in the case without plasma due to the effects of hydrocarbon ions with velocities aligned with the nanotubes. It is also found that for long nanotubes, their growth rates at low surface temperatures may be even higher than at high temperatures. That is due to the longer carbon residence times at small temperatures compared to high surface temperatures.

Keywords: dusty plasma, secondary emission, carbon nanotubes, plasma-enhanced chemical vapor deposition.

АННОТАЦИЯ

Бурмака Геннадий Павлович. Пылевая плазма в режиме распада и формирование углеродных нанотрубок в плазме. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.08-физика плазмы. – Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, 2017.

В диссертационной работе изучены свойства пылевой плазмы в режиме распада и формирование леса однослойных углеродных нанотрубок в плазме. В частности, проведено исследование физических процессов, происходящих в аргоновой пылевой плазме в режиме распада в условиях, когда концентрация заряда пылевых частиц больше концентрации электронов. Показано, что генерация электронов в столкновениях метастабильных атомов друг с другом может существенно повлиять на плотность электронов в пылевой плазме в режиме распада. Изучено влияние вторичной электронной эмиссии при столкновениях ионов с электродами на свойства сильно запыленной аргоновой плазмы в режиме распада. Показано, что вторичная эмиссия может увеличить концентрацию электронов в пылевой плазме, находящейся в режиме распада, приблизительно на десять процентов.

Исследовано формирование леса однослойных углеродных нанотрубок при плазмохимическом осаждении из газовой фазы с учётом неоднородности осаждения нейтральных частиц и ионов из плазмы на поверхность нанотрубок. Показано, что в присутствии плазмы лес нанотрубок может иметь большую длину, чем в случае их роста без плазмы. Определено, при каких условиях формируется углеродная пленка между нанотрубками, которая мешает формированию нанотрубок. Показано, что зависимости скоростей роста леса однослойных углеродных нанотрубок от длины нанотрубок существенно отличаются при низких и высоких температурах.

Ключевые слова: пылевая плазма, вторичная эмиссия, углеродные нанотрубки, плазмохимическое осаждение.